

Die Auslegeschrift 1129477 konnte nur in der Datenbank CAOLD identifiziert werden
(Chemical Abstracts Vol 58, 7832, siehe Referatekopie)

Sulfinic acids. Farbwerke Hoechst A.-G. (by Richard Kerber). Ger. 1,129,477 (Cl. 12o), May 17, 1962, Appl. Oct. 11, 1960; 2 pp. Near quant. yields of sulfinic acids are prepd. by alk. hydrolysis or alcoholysis of sulfones when an acid, ester, amide, or nitrile group is attached through an olefinic linkage to the S. The resulting salt is pptd. with Me_2CO after evapn. of most of the solvent. From 3.9 g. 2-cyanoethyl phenyl sulfone and 0.5 g. Na in 8 g. MeOH and 15 ml. Me_2CO , 97% Na benzene-sulfinate, m. $83-4^\circ$ (free acid) pptd. immediately. Also prepd. were: 2-carbomethoxyethylsulnnic acid Na salt, m. $198-200^\circ$, (decompn.), 2-cyanoethylsulnnic acid Na salt, 99%, m. $189-90^\circ$ (alc.); 2-carboxyethylsulfinic acid di-Na salt. J. C. Braun

PATENTSCHRIFT 1 129 477

DBP 129 477

KL. 12 o 23/03

INTERNAT. KL. C 07 c

ANMELDETAG: 11. OKTOBER 1960

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 17. MAI 1962AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 22. NOVEMBER 1962STIMMT ÜBEREIN
MIT AUSLEGESCHRIFT

1 129 477 (F 32307 IV b/12 o)

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Sulfinssäuren durch alkalische Spaltung von Sulfonen.

Monosulfone zeichnen sich durch eine beachtliche Stabilität gegenüber Säuren und Basen aus. So ist es nicht möglich, solche Sulfone unter gewöhnlichen Bedingungen durch Alkali aufzuspalten (vgl. Houben-Weyl, »Methoden der organischen Chemie«, Bd. 9, 4. Auflage [1955], S. 244 und 293). Erst durch Einwirkung von geschmolzenem Kaliumhydroxyd bei etwa 200°C oder von Natriummethylat bei 235°C kann eine Aufspaltung von Sulfonen zu Sulfinssäuren erreicht werden (vgl. G. W. Fenton und C. K. Ingold, »Journal of the Chemical Society«, 1928, S. 3127, und Bd. 1930, S. 705).

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man in einfacher Weise zu Sulfinssäuren gelangt, wenn man auf Sulfone der allgemeinen Formel



wobei R eine freie oder veresterte Carboxylgruppe, Nitrilgruppe oder Säureamidgruppe und X einen aliphatischen oder aromatischen Rest oder die Gruppe



worin R die obige Bedeutung besitzt, darstellt, eine alkoholische Alkalialkoholatlösung oder eine alkoholische oder wäßrige Alkalihydroxydlösung einwirken läßt. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

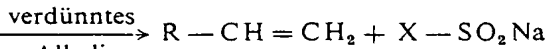
Die als Ausgangsverbindungen in Betracht kommenden Sulfone können z. B. durch Umsetzung von Acrylsäure bzw. ihrer Derivate mit Formaldehydsulfoxylat hergestellt werden (vgl. die deutsche Auslegeschrift 1097434). Beispielsweise seien genannt Bis-[β-carboxyäthyl]-sulfon, Bis-[β-carbalkoxyäthyl]-sulfone, insbesondere solche mit niedrigmolekularen aliphatischen Alkoxyresten, wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- und Butoxyresten, Bis-[β-carboxamidoäthyl]-sulfone, die gegebenenfalls am Stickstoffatom substituiert sein können, z. B. Bis-[N-Methyl- bzw. N-Äthyl-β-carboxamidoäthyl]-sulfon und Bis-[N-Dimethyl-β-carboxamidoäthyl]-sulfon, und Bis-[β-cyanäthyl]-sulfon. Als unsymmetrische Sulfone kommen solche Sulfone der obigen Formeln in Betracht, in denen X z. B. eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Phenyl- oder Tolygruppe bedeutet.

Die erfindungsgemäße Umsetzung ist aus dem folgenden Reaktionsschema ersichtlich:



verdünntes

Alkali

Verfahren zur Herstellung
von Sulfinssäuren

Patentiert für:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M.

Dr. Richard Kerber, Ludwigshafen/Rhein,
ist als Erfinder genannt worden

2

Als alkalisches Agens kommen alkoholische Lösungen von Alkalialkoholaten, z. B. methanolisches Natrium- und Kaliummethylat und äthanolisches Natrium- und Kaliumäthylat, sowie alkoholische und wäßrige bzw. wäßrig-alkoholische Alkalihydroxydlösungen, z. B. wäßrige Kalilauge und methanolische Natronlauge, in Frage.

Die Reaktion läßt sich bereits bei Zimmertemperatur durchführen, wobei auch unter diesen milden Bedingungen mit sehr kurzen Reaktionszeiten gearbeitet werden kann. Man kann die Umsetzung jedoch auch bei erhöhten Temperaturen, z. B. durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad, vornehmen. Das Verfahren gemäß der Erfindung wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man das zu spaltende Sulfon in die Lösung eines Alkalimetalls oder Alkalihydroxyds in Alkohol einträgt und das gebildete Alkalisalz der Sulfinssäure, gegebenenfalls nach Einengen der Lösung, vorzugsweise unter vermindertem Druck, mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel ausfällt, in dem aber das Alkalisalz der Sulfinssäure unlöslich ist, z. B. Aceton.

Man kann aber auch so vorgehen, daß man das Sulfon einer wäßrigen Alkalihydroxydlösung zusetzt und zweckmäßig nach Zugabe eines mit der Lösung mischbaren Alkohols das Alkalisalz der Sulfinssäure z. B. mit Aceton ausfällt.

Aus der wäßrigen Lösung ist die Isolierung der sulfin-sauren Salze infolge ihrer sehr großen Löslichkeit etwas schwieriger. Dieses Verfahren ist aber dann von Vorteil, wenn auf die Isolierung verzichtet werden kann und die wäßrige Lösung der Sulfinssäure direkt weiterverarbeitet werden soll.

Die Alkalisalze der hier in Betracht kommenden Sulfin-säuren sind relativ stabil. Zum Beispiel nimmt

der Reduktionswert einer wäßrigen Lösung von $\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_2\text{Na}$ auch unter Luftzutritt selbst nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur kaum ab. Die freien Säuren sind wesentlich weniger stabil, obwohl selbst dabei der Reduktionswert nach 6-tägigem Stehen an Luft nur um etwa 25% abnimmt.

Die Verfahrenserzeugnisse dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pharmazeutika.

Beispiel 1

Eine Lösung von 6,5 g Natrium in 100 ccm Methanol wird mit 58 g Bis- $[\beta\text{-carbomethoxyäthyl}]$ -sulfon versetzt. Die Umsetzung tritt bereits bei Zimmertemperatur ein, wobei ein Teil des Natriumsalzes der $\beta\text{-Carbomethoxyäthylsulfonsäure}$ ausfällt. Der Reaktionsansatz wird etwa 1 Stunde auf 60°C erhitzt, wobei der anfänglich gebildete Niederschlag in Lösung geht. Die Lösung wird sodann unter vermindertem Druck auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingeeengt, wobei das Endprodukt auszufallen beginnt. Nach Kühlung wird mit der fünffachen Menge Aceton versetzt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute an $\beta\text{-carbomethoxyäthylsulfonsäurem Natrium}$ beträgt 42,5 g. Das Salz kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom F. = 198 bis 200°C unter teilweiser Zersetzung.

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{SNa}$.

Berechnet ... Na 13,20%;

gefunden ... Na 13,42%.

Das sulfonsäure Salz ist leicht löslich in Wasser und Methanol, etwas weniger gut löslich in Äthanol, sehr schwer löslich in Aceton.

Beispiel 2

12 g Natriumhydroxyd werden in 100 ccm Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 50 g Bis- $[\beta\text{-cyanäthyl}]$ -sulfon gegeben und die Mischung auf dem Wasserbad langsam erwärmt, bis eine Temperatur von etwa 60°C erreicht ist, wobei das Sulfon in Lösung geht. Beim Abkühlen fällt bereits ein Teil des Endproduktes aus. Die Fällung wird durch Zugabe der 3- bis 5fachen Menge Aceton vervollständigt.

Die Ausbeute an $\beta\text{-cyanäthylsulfonsäurem Natrium}$ beträgt 40,5 g (entsprechend 99% der Theorie). Aus Alkohol oder Alkohol—Aceton kristallisiert die Verbindung in farblosen Nadeln vom F. = 189 bis 190°C.

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2\text{SNa}$.

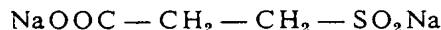
Berechnet ... Na 16,29%;

gefunden ... Na 16,20%.

Verwendet man an Stelle von Natriumhydroxyd 16,5 g Kaliumhydroxyd, so erhält man in analoger Weise das $\beta\text{-cyanäthylsulfonsäure}$ Kalium ebenfalls in praktisch quantitativer Ausbeute.

Beispiel 3

12 g Natriumhydroxyd werden in 60 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 21 g Bis- $[\beta\text{-carboxyäthyl}]$ -sulfon hinzugefügt, wobei die Säure sofort in Lösung geht. Nach 1stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 ccm Methanol und sodann mit Aceton versetzt, wobei das Dinatriumsalz der Formel



auskristallisiert. Sollten bei Versetzen mit Aceton zwei nicht miteinander mischbare Phasen auftreten, so muß die Lösung entweder etwas erwärmt oder noch etwas Methanol zugefügt werden.

Das ausgefällte Produkt ist nicht völlig rein, sondern enthält meist noch etwas Na_2CO_3 .

Die Ausbeute beträgt rund 22 g.

Beispiel 4

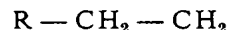
Zu einer aus 0,5 g Natrium und 8 g Methanol bereiteten Methyllatlösung gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 3,9 g $\beta\text{-Cyanäthylphenylsulfon}$ in 15 g Aceton. Das Natriumsalz der Benzolsulfonsäure kristallisiert sofort in Form von Blättchen aus. Durch Zugabe von etwa 20 g Aceton kann die Ausbeute erhöht werden. Man erhält 3,18 g (entsprechend 97% der Theorie) des genannten Natriumsalzes, das sich durch Behandeln mit Säuren in die freie Benzolsulfonsäure vom F. = 83 bis 84°C überführen läßt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäuren durch alkalische Spaltung von Sulfonen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf Sulfone der allgemeinen Formel



wobei R eine freie oder veresterte Carboxylgruppe, Nitrilgruppe oder Säureamidgruppe und X einen aliphatischen oder aromatischen Rest oder die Gruppe



worin R die obige Bedeutung besitzt, darstellt, eine alkoholische Alkalialkoholatlösung oder eine alkoholische oder wäßrige Alkalihydroxydlösung einwirken läßt.